Spécialité : Dosages de l'acide ascorbique

Bac S 2006 Liban (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Partie I (dosage acido-basique). Écrire l'équation de la réaction de dosage.

L'acide ascorbique cède un ion H^+ à la base HO^- :

$$C_6H_8O_6\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow C_6H_7O_6^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
Les ions Na^+ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. Une réaction support de titrage doit être totale et rapide, d'où la flèche simple.

2 Partie I. Définir l'équivalence du dosage.

L'équivalence est l'état du mélange pour lequel le réactif titré et le réactif titrant ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de l'équation : tous deux sont entièrement consommés.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif limitant est HO^- ; après, c'est l'acide ascorbique. L'équivalence marque ce changement de réactif limitant.

3 Partie I. À l'aide de la courbe de l'annexe, déterminer le volume V_E versé à l'équivalence en explicitant la démarche.

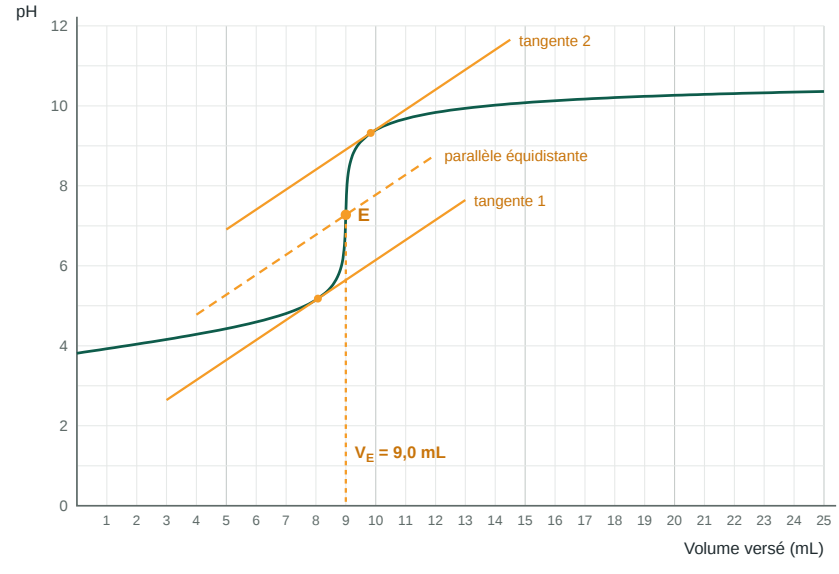
Méthode des tangentes parallèles :

- on trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles, de part et d'autre du saut de pH ;
- on trace la droite parallèle à ces tangentes et située à égale distance des deux ;
- cette droite coupe la courbe au point d'équivalence E, dont on lit l'abscisse.

$V_E = 9{,}0$ mL

PIÈGE
Donner le résultat sans construction : la démarche est demandée et l'annexe est à rendre. Les traits doivent figurer sur la courbe.

COMPRENDRE
Le saut étant presque vertical, l'abscisse de E dépend très peu du tracé. Le pH à l'équivalence est supérieur à 7 : la solution contient alors la base $C_6H_7O_6^-$.



3 · Annexe complétée : méthode des tangentes parallèles

4 Partie I. Écrire la relation entre les quantités de matière des réactifs à l'équivalence et en déduire la concentration molaire de la solution titrée.

Données utiles $C_b = 5{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_a = 10{,}0\ \text{mL}$; $V_E = 9{,}0\ \text{mL}$ (Q3)

Les nombres stœchiométriques valent tous 1, donc à l'équivalence :

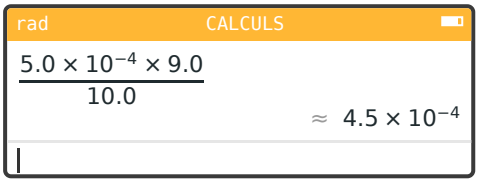
$$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_{\text{initiale}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versée}} \quad \text{soit} \quad C_a\,V_a = C_b\,V_E$$

$$C_a = \frac{C_b\,V_E}{V_a} = \frac{5{,}0 \times 10^{-4} \times 9{,}0}{10{,}0}$$

$$\boxed{C_a = 4{,}5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_b et V_E, les données les moins précises. Les deux volumes peuvent rester en mL : leurs unités se simplifient dans le rapport.

À LA CALCULATRICE



1 Partie II (dosage par oxydoréduction). Préciser la verrerie à utiliser pour prélever les volumes des réactifs de la première étape.

Données utiles $V_1 = 10{,}0\ \text{mL}$; $V_2 = 20{,}0\ \text{mL}$

Les deux volumes interviennent dans le calcul final : ils doivent être mesurés avec précision.

Une pipette jaugée de 10,0 mL pour l'acide ascorbique et une pipette jaugée de 20,0 mL pour le diiode, chacune munie d'un dispositif d'aspiration.

PIÈGE
Proposer une éprouvette graduée parce que le diiode est « en excès ». Sa quantité initiale sert au calcul de n_A : elle doit être connue précisément.

2 Partie II. a) Exprimer la quantité de matière initiale de diiode introduite dans la première étape. b) Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de cette première étape.

Données utiles couples $\text{I}_2\,(\text{aq})\ /\ \text{I}^-\,(\text{aq})$ et $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\,(\text{aq})\ /\ \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\,(\text{aq})$

a) $n_{\text{I}_2}(\text{initial}) = C_2\,V_2$

b) Demi-équations :

- oxydation de l'acide ascorbique :
  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\,(\text{aq}) = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\,(\text{aq}) + 2\,\text{H}^+\,(\text{aq}) + 2\,\text{e}^-$
- réduction du diiode : $\text{I}_2\,(\text{aq}) + 2\,\text{e}^- = 2\,\text{I}^-\,(\text{aq})$

$$\boxed{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\,(\text{aq}) + \text{I}_2\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\,(\text{aq}) + 2\,\text{I}^-\,(\text{aq}) + 2\,\text{H}^+\,(\text{aq})}$$

MÉTHODE
Pour une demi-équation : équilibrer l'élément principal, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons. On additionne ensuite de façon que les électrons disparaissent.

3 Partie II. a) Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de la deuxième étape. b) En déduire la quantité de matière de diiode en excès qui réagit avec le thiosulfate.

Données utiles couple $S_4O_6^{2-}(aq)$ / $S_2O_3^{2-}(aq)$; $C_3 = 2{,}4 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$; $V_E = 12{,}9$ mL

a) Demi-équations : $2\,S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,e^-$ et $I_2(aq) + 2\,e^- = 2\,I^-(aq)$, d'où

$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

b) À l'équivalence, les réactifs sont en proportions stœchiométriques : une mole de diiode pour deux moles d'ions thiosulfate.

$$n_{I_2}(\text{excès}) = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{versée}}}{2} = \frac{C_3\,V_E}{2} = \frac{2{,}4 \times 10^{-3} \times 12{,}9 \times 10^{-3}}{2}$$

$n_{I_2}(\text{excès}) = 1{,}5 \times 10^{-5}$ mol (valeur non arrondie : $1{,}548 \times 10^{-5}$ mol)

PIÈGE
Oublier le facteur $\frac{1}{2}$, ou multiplier par 2 au lieu de diviser : il faut deux ions thiosulfate pour un seul diiode. Ici le volume doit être converti en litre.

COMPRENDRE
Ce V_E (12,9 mL) n'est pas celui de la partie I (9,0 mL). L'équivalence se repère à la disparition de la teinte bleue que l'empois d'amidon donne en présence de diiode.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.4 \times 10^{-3} \times 12.9 \times 10^{-3}}{2} \approx 1.548 \times 10^{-5}$

4 Partie II. a) Établir la relation $n_A = C_2\,V_2 - \frac{C_3\,V_E}{2}$ donnant la quantité d'acide ascorbique dosée. b) En déduire la concentration molaire de la solution d'acide ascorbique.

Données utiles $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$; $V_2 = 20{,}0$ mL ; $V_1 = 10{,}0$ mL ; C_3, V_E (Q3)

a) Le diiode introduit se partage en deux : une partie est consommée par l'acide ascorbique (première étape), le reste est dosé par le thiosulfate (deuxième étape).

$$n_{I_2}(\text{initial}) = n_{I_2}(\text{consommé}) + n_{I_2}(\text{excès})$$

D'après l'équation de la première étape, une mole de diiode réagit avec une mole d'acide ascorbique, qui est le réactif limitant : $n_{I_2}(\text{consommé}) = n_A$. Donc

$$n_A = n_{I_2}(\text{initial}) - n_{I_2}(\text{excès}) = C_2\,V_2 - \frac{C_3\,V_E}{2}$$

b) $C_a = \frac{n_A}{V_1}$ avec $n_A = 1{,}0 \times 10^{-3} \times 20{,}0 \times 10^{-3} - 1{,}548 \times 10^{-5} = 4{,}5 \times 10^{-6}$ mol

$$C_a = \frac{4{,}52 \times 10^{-6}}{10{,}0 \times 10^{-3}}$$

$C_a = 4{,}5 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$

PIÈGE
Soustraire des valeurs déjà arrondies : $2{,}0 \times 10^{-5} - 1{,}5 \times 10^{-5}$ donnerait 5×10^{-6} mol, soit 10 % d'écart. On garde les chiffres intermédiaires et on arrondit à la fin.

MÉTHODE
Titrage indirect (en retour) : on fait réagir l'espèce à doser avec un excès connu de réactif, puis on titre ce qui reste. Quantité cherchée = quantité introduite − quantité restante.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.0 \times 10^{-3} \times 20.0 \times 10^{-3} - \frac{2.4 \times 10^{-3} \times 12.9 \times 10^{-3}}{2} \approx 4.52 \times 10^{-6}$

$\frac{4.52 \times 10^{-6}}{10.0 \times 10^{-3}} \approx 4.52 \times 10^{-4}$

1 Partie III (conclusion). Comparer les résultats obtenus par les deux méthodes de dosage.

Données utiles $C_a = 4{,}5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (partie I, Q4 et partie II, Q4)

Les deux méthodes donnent la même concentration, $C_a = 4{,}5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: les résultats sont concordants.

COMPRENDRE
Avant arrondi, on a $4{,}50 \times 10^{-4}$ et $4{,}52 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: l'écart, inférieur à 1 %, est bien plus petit que la précision des mesures. Deux méthodes indépendantes qui s'accordent valident le résultat.

2 Partie III. Calculer la concentration massique en acide ascorbique de la solution titrée.

Données utiles $M(\text{H}) = 1{,}0$; $M(\text{C}) = 12{,}0$; $M(\text{O}) = 16{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; C_a (Q1)

Masse molaire : $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 6 \times 12{,}0 + 8 \times 1{,}0 + 6 \times 16{,}0 = 176{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$t = C_a \times M = 4{,}5 \times 10^{-4} \times 176{,}0$$

$t = 7{,}9 \times 10^{-2}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit 79 mg par litre de solution.

PIÈGE
Diviser par M au lieu de multiplier. Contrôle par les unités : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE

